

福井大学
工学部 研究報告
第23巻 第1号
昭和50年3月

メラミン誘導体に関する研究 (第20報)

N-モノ (アミノベンゼンスルホニル) メラミン類 の合成とその染料への応用

大 島 好 文^{*}・永 田 光 二^{*}・高 田 慶 雄^{*}
木 村 紀 夫^{*}・吉 川 俊 雄^{*}

Studies on Melamine Derivatives XX

Synthesis of N-Mono (aminobenzenesulfonyl) melamines and their Use for the Synthesis of Dyes.

Yoshibumi OSHIMA, Koji NAGATA, Yoshio TAKADA,
Norio KIMURA, Toshio YOSHIKAWA

(Received Sept. 10, 1974)

N-(p-Nitrobenzenesulfonyl) melamine (mp 262~4°C (d)) was obtained by the reaction of p-Nitrobenzenesulfonylchloride (mp 78~9°C) with Melamine (Molar ratio 1:2) in pyridine at 60~72°C for 3 hrs. N-(p-Aminobenzenesulfonyl) melamine (1) (mp 296~7°C (d)) was synthesized by the reduction of N-(p-Nitrobenzenesulfonyl) melamine in 1% acetic acid with iron powder at boiling temperature for 24 hrs.

Similarly, N-(m-Aminobenzenesulfonyl) melamine (2) (mp 304°C (d)) was synthesized by the reduction of N-(m-Nitrobenzenesulfonyl) melamine (mp 320°C (d)) obtained from m-Nitrobenzenesulfonylchloride (mp 63.5~4°C) and Melamine in pyridine.

The following Dyes were synthesized using (1) and (2) as the diazocomponent, (1)→Schaeffer acid (3), (1)→R-acid (4), (1)→H-acid (5), (1)→Phenyl-J-acid (6), (2)→Schaeffer acid (7), (2)→Acetyl-H-acid (8), (2)→Phenyl-J-acid (9).

The dyeing properties of the methylol compounds of these dyes ((3)~(9)) for cotton and rayon were investigated.

The compound (2) and Dyes ((3)~(9)) were new compounds not previously reported in the literature.

*繊維染学科

1. 緒 言

N-モノ(アミノベンゼンスルホニル)メラミン類(ABSM)のうち、p-アミノ体(p-ABSM)については、u. s. p. 2,407,177¹⁾に、その合成法が記載されているが、融点その他不明な点も多い。m-アミノ体(m-ABSM)については文献が見あたらない。いずれの化合物も染料に应用された例はない。われわれはカルボニルイミド結合を介してトリアジン核と染料母体とが結合しているものについては、いままでに多数発表してきた²⁾。今回はスルホニルイミド結合を介してトリアジン核と染料母体とが結合しているものを合成し、その染料としての性質を調べるとともに、前者とも比較検討したので、その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 ニトロベンゼンスルホニルクロリド(NBS)の合成

2.1.1 p-ニトロベンゼンスルホニルクロリドの合成

H. Meerweins ら³⁾に従って合成した。300ml の磁製ビーカーに p-ニトロアニリン、mp 148~9°C (純度96.12%)⁴⁾ 10.4g, 濃塩酸85ml および水67ml を入れ、58°C まで昇温して完全に溶解させた。激しくカキマゼながら、0~5°C で5.17Nの亜硝酸ナトリウム溶液 13.1ml を一度に加え、30分でジアゾ化を終えた。10~15°C で塩化第二銅5g を含む二酸化イオウの32.2%酢酸溶液57.8g に、前記ジアゾ化液を35分で滴下、15~20°C で20分カキマゼた。口過、水洗、乾燥して mp76~8°C の粗 p-NBS 13.7g (収率 85.5%) を得た。リグロインから再結晶して mp 78~9°C の p-NBS を得た。

2.1.2 m-ニトロベンゼンスルホニルクロリドの合成

p-NBS と全く同様にして、m-ニトロアニリン (mp 111~2°C) 13.7g, 濃塩酸 120ml および水90ml の溶液に0~-2°C で亜硝酸ナトリウム7g の水12ml 溶液を加えてジアゾ化し、塩化第二銅6g を含む二酸化イオウの30%酢酸溶液 80ml に加え、16~19°C で30分反応させた。口過、水洗、乾燥して mp 58~61°C の粗 m-NBS 19g (収率 85.5%) を得た。リグロインから再結晶して mp 63.5~4°C の m-NBS (実験値 N 6.28%, $C_6H_4O_4NSCl$ に対する計算値N

6.32%) を得た。

2.2 N-モノ(ニトロベンゼンスルホニル)メラミン(NBSM)の合成

2.2.1 N-モノ(p-ニトロベンゼンスルホニル)メラミンの合成

100ml の4口フラスコにM(mp 350~1°C)4.2g とピリジン(含水率0.21%) 8.5ml を入れ、60~80°C で1時間カキマゼた。mp 78~9°C の p-NBS 5g のピリジン 8.5ml 溶液を60~70°C で3.5時間かかって滴下、その間反応液の粘度が増したので、ピリジン10ml づつを2回に加えた。さらに、61~67°C で30分反応させた。反応終了後ピリジン40ml を加えて取り出し、口過、1.2ℓ の水で洗浄し、mp 260~2°C (d) の粗 p-NBSM 3.3g (収率 47.1%) を得た。メチルセロソルブから3回再結晶して mp 262~4°C (d) の p-NBSM (実験値 N31.15%, $C_9H_9O_4N_7S$ に対する計算値 N 31.50%; IR:788 (s- C_6N_3), 1350, 1530 (NO_2), 1585 (SO_2NH) cm^{-1}) を得た。

2.2.2 N-モノ(m-ニトロベンゼンスルホニル)メラミンの合成

250ml の4口フラスコにM 27.3g とピリジン(含水率 0.01%) 120ml を入れ、60~70°C で mp62~3.5°C の m-NBS 24.0g のピリジン40ml 溶液を30分を要して滴下、さらに 60~70°C で30分反応させた。内容物を水 640ml に注入し、口過した。沈澱物を500ml の水と煮沸、熱口過、熱水洗浄、乾燥して mp 302~10°C (d) の粗 m-NBSM22.4g(収率 66.9%) を得た。メチルセロソルブから再結晶して mp320°C (d)の m-NBSM (実験値 N31.62%, $C_9H_9O_4N_7S$ に対する計算値N 31.50%) を得た。

2.3 N-モノ(アミノベンゼンスルホニル)メラミン(ABSM)の合成

2.3.1 N-モノ(p-アミノベンゼンスルホニル)メラミンの合成

300ml の4口フラスコに1%酢酸 60g と鉄粉(純度94.64%)⁴⁾ 6.3g を加え、60~100°C, 1.5時間で mp 260~2°C (d) の p-NBSM 3g を加えた。24時間煮沸反応させた後、放冷、口過、水2ℓ で抽出、抽出液を減圧濃縮乾固し、mp 292~3°C (d) の粗 p-ABSM 1.88g (収率70%) を得た。水から3回再結晶して mp 296~7°C (d) の p-ABSM (実験値

表 2

実験 No.	p-NBSM g	Fe粉 g	モ ル 比	時 間		p- ABSM			
				添 加 hr	反 応 hr	mp, °C (d)	g	%	
11	3	6.3	1 : 11	0.67	24	288 — 302	1.61	59.7	
12	3	6.3	1 : 11	1.5	24	292 — 3	1.88	70	
13	3	2.6	1 : 4.5	1.5	24	290 — 300	1.31	49	
14	3	6.3	1 : 11	1.5	12	292 — 4	1.23	45.6	

〜8°C (d) の粗 m-ABSM を収率 64.5%で得た。

3.4 染料の合成

比較的水溶性のシェフアー酸, R- 酸, H- 酸および比較的低水性のフェニル-J- 酸をカップリング成分に選り、常法によりジアゾ化した p-ABSM とカップリングさせて、新染料(1), (2), (3)および(4)を合成した。また比較のためトリアジン環を含まない染料として、スルファニル酸をジアゾ化し、前記4種のカップリング成分とカップリングさせた相当する染料 (1'), (2') (3') および (4') を合成した。

同様に m- ABSM をジアゾ成分とする場合には、シェフアー酸、アセチル-H- 酸およびフェニル-J- 酸を用い、新染料(5), (6)および(7)を合成した。後者のグループについては精製品の分析を行わず、そのまま染色に用いた。前者のグループの分析結果を表3に示した。

(1)と(1'), (2)と(2'), (3)と(3'), (4)と(4') の最大吸収波長を、それぞれ比較すると同一か、わずかのシフトを認めるだけで、トリアジン環が染料の色調に影響しないことがわかる。

3.5 染 色

染色は既報³⁾の染法Dにより、染色中にメチロール化する方法で行い、熱処理して反射率および染色堅牢度を測定した。また熱処理しないものの反射率をも測定した。この場合スルファニル酸をジアゾ成分とする相当する染料 (1'), (2'), (3') および (4') は染色しなかった。結果を表4および表5に示した。

表4の結果から染料は染色中にメチロール化され、熱処理によって固着されることがわかる。染料の固着に対する熱処理効果は染料(2)において著しく、(5)において大きく、その他においても効果のあることが認められる。

表 4

染料 番号	λ_{max} (m μ)	木 綿				レ ー ヨ ン			
		原 布	未熱処理	熱処理	$\frac{\rho - \rho_2}{\rho - \rho_1}$	原 布	未熱処理	熱 処 理	$\frac{\rho - \rho_2}{\rho - \rho_1}$
		ρ %	ρ_1 %	ρ_2 %		ρ %	ρ_1 %	ρ_2 %	
(1)	483	78.0	53.4	19.3	2.39	76.8	49.0	13.0	2.29
(2)	491	80.1	73.0	28.0	7.34	76.9	72.3	20.0	12.11
(3)	523	82.0	61.2	21.8	2.92	74.0	39.2	12.0	1.78
(4)	487	81	17.0	6.0	1.17	79.8	16.4	4.5	1.19
(5)	476	87	73.6	26	4.55	79.5	66	21	4.33
(6)	502	87	66.3	23	3.09	79	59.5	22.7	2.88
(7)	484	88	30.5	19	1.46	79	28.2	8.5	1.39

表 3

染料番号	染料構造 D - R		N %		λ_{\max}^* m μ
	D	R	実験値	計算値	
(1)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \diagup \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{N} = \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{NHSO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} -$	$\text{NaO}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$	20.56	20.89	483
(2)		$\text{NaO}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})$	17.23	17.49	491
(3)		$\text{NaO}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{Na})$	19.73	19.23	523
(4)		$\text{NaO}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)$	19.99	20.02	487
(1')	$\text{NaO}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} -$	$\text{NaO}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$	5.79	6.19	483
(2')		$\text{NaO}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})$	4.88	5.05	490
(3')		$\text{NaO}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{Na})$	7.26	7.38	529
(4')		$\text{NaO}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)$	7.71	7.73	495

* 水溶液を日立光電分光光度計 EPB-U 型で測定

表 5

試 料 布	木 綿				レ ー ヨ ン			
	耐堅 ロウ 光度	洗 た く 堅 ロ ウ 度			耐堅 ロウ 光度	洗 た く 堅 ロ ウ 度		
		変 退 色	汚 染			変 退 色	汚 染	
			木	綿			絹	木
染料(1)	4	4 — 5	5	4 — 5	4 — 5	4 — 5	5	4 — 5
〃 (2)	4	4 — 5	5	4 — 5	4 — 5	4 — 5	5	4 — 5
〃 (3)	3	5	5	4 — 5	4	5	5	5
〃 (4)	3	3	3	4 — 5	4	3	3	3 — 4
〃 (5)	3	5	5	5	5	5	5	5
〃 (6)	3	4	5	5	5	4	5	5
〃 (7)	1	2	3 — 4	4	3 — 4	4	4	5

比較的疎水性と考えられる(4)および(7)の洗たく堅ロウ度は低い。これは染色、熱処理での未反応染料がソーピングで十分除去されず、洗たく堅ロウ度に悪い影響を与えたものと考えられる。同一染料に対し、木綿とレーヨンでは、ほとんど同じ傾向を示し、全般的にレーヨンの方が木綿に比べ堅ロウ度がすぐれている。

つぎにカルボニルイミド結合を介してトリアジン核と染料母体とが結合している相当する染料の染色堅ロウ度⁶⁾と比較すると、耐光および洗たく堅ロウ度とも、木綿およびレーヨン双方に対し、いくらかすぐれている結果を得た。

文 献

- (1) O. Richard, u. s. p. 2,407,177 (1946)
- (2) 北島英彦ら, 有合化 23, 1116 (1965), 24, 788 (1966), 25, 161 (1967), 25, 691 (1967), 28, 653 (1970)
- (3) H. Meerwein ら, Chem. Ber. 90, 841 (1957)
- (4) 日本学術振興会編, 工業製品品位検定法 (昭37), 技報堂
- (5) 北島英彦ら, 有合化 20, 1113 (1962)
- (6) 北島英彦ら, 有合化 28, 657 (1970)